

特開平8-171935

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40		A		
C 0 1 G 45/00				
51/00	A			
53/00	A			
H 0 1 M 4/02	C			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-334249

(22) 出願日 平成6年(1994)12月16日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

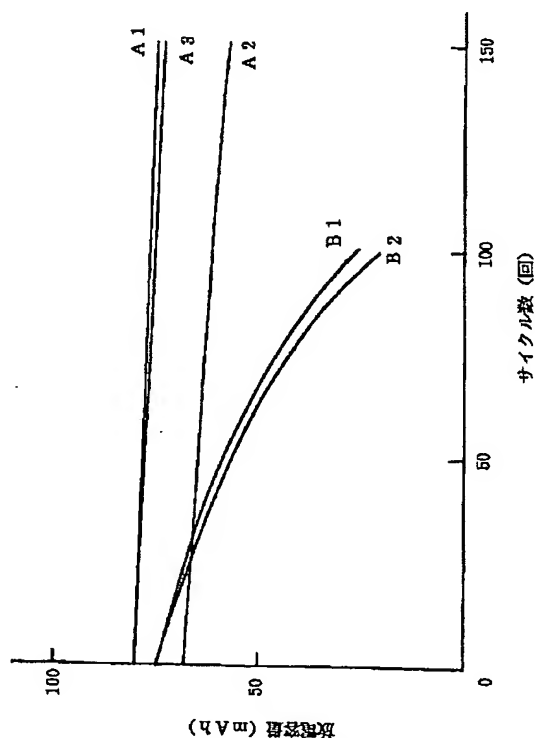
(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【構成】 Li_2MnO_3 と、 LiMO_2 (但し、MはC
o及びNiから選ばれた少なくとも一種の元素) との複
合体粒子が正極の電極材料として使用されている。

【効果】 非水電解液の溶媒の分解に対して高い活性を有
する LiMO_2 の活性が Li_2MnO_3 との複合化によ
り低下しているので、正極の表面での溶媒の分解が起
こりにくく、充放電を繰り返しても非水電解液が劣化し
にくい。このため、本発明電池は充放電サイクル特性に優
れる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、負極と、溶質及び溶媒からなる非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記正極が、 Li_2MnO_3 と、 LiMO_2 （但し、MはCo及びNiから選ばれた少なくとも一種の元素）との複合体粒子を電極材料とすることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記複合体粒子が、 LiMO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有してなるものである請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記複合体粒子は、 LiMO_2 と Li_2MnO_3 とが粒子中に均一に混在してなるものである請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】前記複合体粒子は、M及びMnの総原子数に対するMnの原子数の比の値が0.005～0.2のものである請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】前記溶媒が、環状炭酸エステル、非環状炭酸エステル又は環状炭酸エステルと非環状炭酸エステルとの混合溶媒である請求項1～4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に係わり、詳しくは LiMO_2 （但し、MはCo及びNiの少なくとも一種）を正極活物質とするリチウム二次電池の充放電サイクル特性を改善することを目的とした、正極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池が、水の分解電圧を考慮する必要がないことから、正極活物質を適宜選定することにより高電圧化が可能である、エネルギー密度が高いなどの利点を有することから、次世代の二次電池として、注目されている。

【0003】而して、高電圧型のリチウム二次電池の正極活物質として、充電状態において高電位を示す LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 等の一般式 LiMO_2 （但し、MはCo及びNiの少なくとも一種）で表されるリチウム含有遷移金属酸化物が提案されている。

【0004】しかしながら、この種の正極活物質を使用したリチウム二次電池には、非水電解液の溶媒の分解に対して正極活物質が高い活性を有することに起因して、正極の表面で溶媒の分解が起こるために、充放電サイクル特性が良くないという問題がある。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、溶媒の分解が起こりにくい、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池（以下「本発明電池」と称する。）は、正極と、負極と、溶質及び溶媒からなる非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記正極が、 Li_2MnO_3 と、 LiMO_2 （但し、MはCo及びNiから選ばれた少なくとも一種の元素）との複合体粒子を電極材料とするものである。

【0007】上記複合体粒子としては、例えば、 LiMO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有するものや、 LiMO_2 と Li_2MnO_3 とが粒子中に均一に混在するものが挙げられる。 LiMO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子が、放電容量の大きいリチウム二次電池を得る上で好ましい。

【0008】また、本発明電池に於ける複合体粒子は、M及びMnの総原子数に対するMnの原子数の比の値が0.005～0.2のものが好ましい。この比の値が、この範囲を外れると、充放電サイクル特性が低下する傾向がある。

【0009】本発明電池の非水電解液の溶媒としては、充放電サイクル特性に特に優れたリチウム二次電池を得る上で、環状炭酸エステル、非環状炭酸エステル又は環状炭酸エステルと非環状炭酸エステルとの混合溶媒が好ましい。

【0010】環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネートが例示され、また非環状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートが例示される。環状炭酸エステルの中では、エチレンカーボネートが特に好ましい。

【0011】本発明電池の非水電解液の溶質としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 が例示されるが、特に制限されない。

【0012】本発明電池の負極としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムを電極材料とするものが例示される。リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料や、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－錫合金、リチウム－鉛合金等のリチウム合金が例示される。

【0013】

【作用】 Li_2MnO_3 と LiMO_2 （活物質）との複合体粒子が正極材料として使用されているので、正極の表面での溶媒の分解が起こりにくくなり、充放電サイクル特性が向上する。これは、複合体粒子中の Li_2MnO_3 が、溶媒の分解に対して高い活性を示す LiMO_2 の活性を低下させるためと考えられる。因みに、 Li_2MnO_3 は、充放電には関与しない。

【0014】特に、 LiMO_2 を粒子内部に、 Li_2M

Li_2O_3 を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子を正極材料として使用した場合には、充放電サイクル特性が向上するだけでなく、理由は現在のところ定かでないが、 LiMO_2 の利用率が向上して放電容量も増大する。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】（実施例1）

〔正極の作製〕 Li_2CO_3 と CoCO_3 とを、 $\text{Li}:\text{Co}$ の原子比1.2:1.0で混合した後、 850°C で10時間熱処理して、 $\text{Li}_{1.2}\text{CoO}_2$ を得た。次いで、この $\text{Li}_{1.2}\text{CoO}_2$ と、 MnO_2 とを、 $\text{Co}:\text{Mn}$ の原子比1.0:0.1で混合した後、 850°C で10時間熱処理して、正極材料を作製した。

【0017】この正極材料を、X線光電子分光法を用いて、Arイオンエッチングにより徐々に表面から粒子内部まで分析したところ、Mnが表面にしか存在しないことが分かった。この事実から、この正極材料が、 LiCoO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子からなるものであることを確認した。

【0018】次いで、上記正極材料と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としてのフッ素樹脂とを、重量比80:10:10で混合した後、ペレット状に成型して、正極を作製した。

【0019】〔負極の作製〕金属リチウム圧延板を打ち抜いて負極を作製した。

【0020】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネート（EC）に LiPF_6 を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0021】〔電池の組立〕上記の正極、負極及び非水電解液を用いて扁平型の正極支配の本発明電池A1を組み立てた（電池寸法：外径24.0mm、厚み3.0mm）。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用した。

【0022】（実施例2） Li_2CO_3 と CoCO_3 と MnO_2 とを、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Mn}$ の原子比1.2:1.0:0.1で混合した後、 850°C で20時間熱処理して、正極材料を作製した。

【0023】この正極材料を、先と同様のX線光電子分光法により分析したところ、Mnが表面から内部にわたって均一に分布していることが分かった。この事実から、この正極材料が、 LiCoO_2 と Li_2MnO_3 とが粒子中に均一に混在した複合体粒子からなるものであることを確認した。

【0024】次いで、この正極材料を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A2を組み立て

た。

【0025】（実施例3） Li_2CO_3 と CoCO_3 と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ とを、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Ni}$ の原子比1.2:0.5:0.5で混合した後、 850°C で10時間熱処理して、 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を得た。次いで、この $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ と、 MnO_2 とを、 $\text{Co}+\text{Ni}:\text{Mn}$ の原子比1.0:0.1で混合した後、 850°C で10時間熱処理して、正極材料を作製した。

【0026】この正極材料を、先と同様のX線光電子分光法により分析したところ、Mnが表面にしか存在しないことが分かった。この事実から、この正極材料が、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子からなるものであることを確認した。

【0027】次いで、この正極材料を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A3を組み立てた。

【0028】（比較例1） Li_2CO_3 と CoCO_3 とを、 $\text{Li}:\text{Co}$ の原子比1.0:1.0で混合した後、 850°C で20時間熱処理して、 LiCoO_2 を得た。この LiCoO_2 を正極材料として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B1を組み立てた。

【0029】（比較例2） Li_2CO_3 と CoCO_3 と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ とを、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Ni}$ の原子比1.0:0.5:0.5で混合した後、 850°C で20時間熱処理して、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を得た。この $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を正極材料として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B2を組み立てた。

【0030】〔充放電サイクル試験〕本発明電池A1～A3及び比較電池B1、B2について、3mAで4.1Vまで充電した後、3mAで3.0Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル特性を調べた。結果を図1に示す。図1は、各電池の充放電サイクル特性を、縦軸に放電容量（mAh）を、また横軸にサイクル数（回）をとって示したグラフである。また、表1に、各電池の1サイクル目及び100サイクル目の各放電容量を示す。

【0031】

【表1】

電池	放電容量 (mA h)	
	1 サイクル目	100 サイクル目
A 1	8 0	7 6
A 2	6 8	6 1
A 3	8 0	7 5
B 1	7 5	2 6
B 2	7 5	2 0

【0032】図1及び表1より、本発明電池A1～A3は、比較電池B1、B2に比べて、充放電の繰返しに伴う放電容量の低下が少なく、充放電サイクル特性に優れていることが分かる。

【0033】特に、 LiMO_2 を粒子内部に、 Li_2M

nO_3 を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子を正極材料として使用した本発明電池A1及びA3では、充放電サイクル初期の放電容量も増大することが分かる。

【0034】〔非水電解液の溶媒の種類と充放電サイクル特性の関係〕非水電解液の溶媒として、エチレンカーボネートに代えて表2に示す種々の溶媒を使用したこと以外は実施例1と同様にして、溶媒のみが異なる12種の本発明電池A4～A15を組み立てた。次いで、これらの各電池について、先と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目及び100サイクル目の各放電容量を求めた。結果を表2に示す。なお、表2には、実施例1で組み立てた本発明電池A1の結果も、表1より転記して示してある。

【0035】

【表2】

電池	溶媒（混合溶媒の体積比は全て1：1）	放電容量 (mA h)	
		1 サイクル目	100 サイクル目
A 1	EC	8 0	7 6
A 4	PC	8 0	7 0
A 5	BC	8 0	7 0
A 6	DMC	8 0	7 4
A 7	DEC	8 0	7 6
A 8	MEC	8 0	7 4
A 9	EC/DMC	8 0	7 4
A10	EC/DEC	8 0	7 6
A11	EC/MEC	8 0	7 4
A12	THF	7 5	6 0
A13	γ -BL	8 0	6 3
A14	DME	7 5	6 0
A15	EME	7 5	6 0

(注) EC：エチレンカーボネート、PC：プロピレンカーボネート、BC：ブチレンカーボネート、DMC：ジメチルカーボネート、DEC：ジエチルカーボネート、MEC：メチルエチルカーボネート、THF：テトラヒドロフラン、 γ -BL： γ -ブチロラクトン、DME：1, 2-ジメトキシエタン、EME：1, 2-エトキシメトキシエタン

【0036】表2に示すように、本発明電池A1、A4～A11は、本発明電池A12～A15に比べて、100サイクル目の放電容量が特に大きく、充放電サイクル特性に極めて優れている。この事実から、本発明に於ける非水電解液の溶媒としては、環状炭酸エステル、非環状炭酸エステル又は環状炭酸エステルと非環状炭酸エステルとの混合溶媒を使用することが好ましいことが分かる。

【0037】〔複合体粒子の Li_2MnO_3 含有量と充放電サイクル特性の関係〕実施例1と同様の方法により、複合体粒子の Li_2MnO_3 含有量が異なる9種の正極材料を作製し、これらの正極材料を各同量使用した

こと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池を組み立てた。次いで、これらの各電池について、先と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目及び100サイクル目の各放電容量を求めた。結果を図2に示す。

【0038】図2は、各電池に使用した複合体粒子の Li_2MnO_3 含有量と充放電サイクル特性の関係を、縦軸に1サイクル目又は100サイクル目の放電容量 (mA h) を、横軸に複合体粒子中のCおよびMnの総原子数に対するMnの原子数の比の値〔Mnの原子数/(Cの原子数+Mnの原子数)〕をとって示したグラフである。同図より、充放電サイクル特性に特に優れたリチ

ウム二次電池を得るためには、Co及びMnの総原子数に対するMnの原子数の比の値が0.005~0.2である特定の Li_2MnO_3 含有量の複合体粒子からなる正極材料を使用することが好ましいことが分かる。

【0039】上記実施例では、本発明を扁平型電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明は電池の形状に特に制限があるわけではなく、円筒型、角型など、他の種々の形状のリチウム二次電池に適用し得るものである。

【0040】

【発明の効果】非水電解液の溶媒の分解に対して高い活

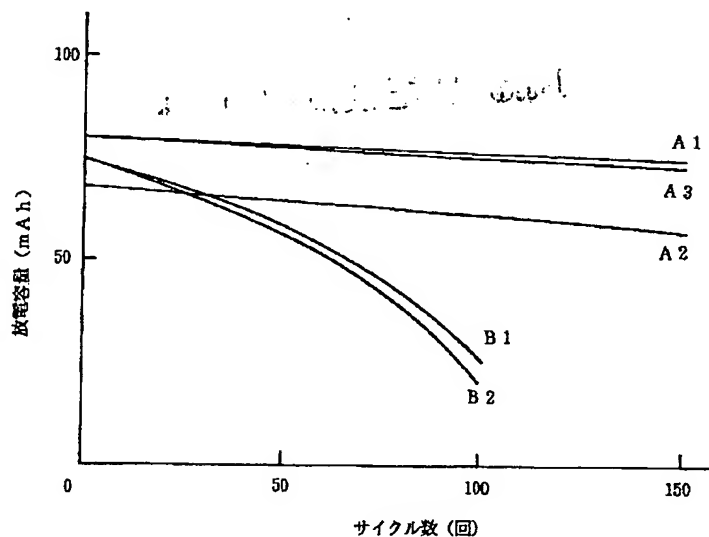
性を有する LiMO_2 の活性が Li_2MnO_3 との複合化により低下しているため、正極の表面での溶媒の分解が起こりにくく、充放電を繰り返しても非水電解液が劣化しにくい。このため、本発明電池は充放電サイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

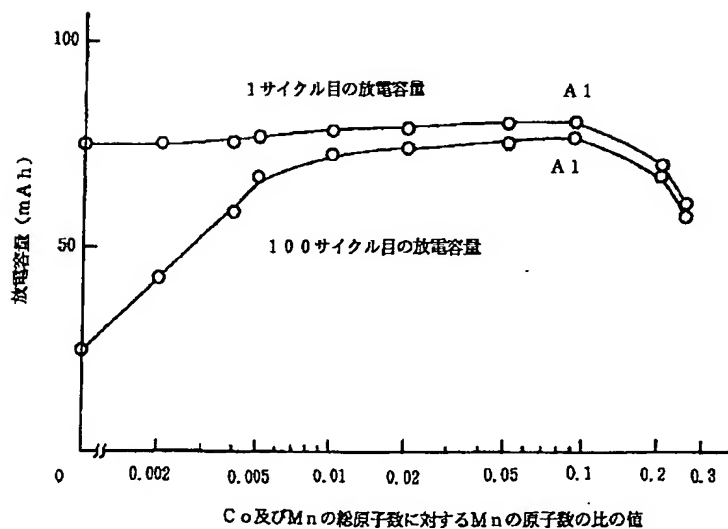
【図1】実施例で組み立てた本発明電池及び比較電池の充放電サイクル特性を示すグラフである。

【図2】複合体粒子の Li_2MnO_3 含有量と充放電サイクル特性の関係を示したグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H 0 1 M 4/58

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-171935

(43)Date of publication of application : 02.07.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

C01G 45/00

C01G 51/00

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 06-334249

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO
LTD

(22)Date of filing : 16.12.1994

(72)Inventor : SHOJI YOSHIHIRO
NISHIO KOJI
SAITO TOSHIHIKO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To use the complex particles of Li_2MnO_3 and LiMO_2 (where, M is at least one element selected from Co and Ni) as an electrode material for a positive electrode.

CONSTITUTION: The activity of LiMO_2 having high activity to the decomposition of a solvent for a nonaqueous electrolyte is decreased due to complexation with Li_2MnO_3 .

The result evolves less solvent decomposition on the surface of a positive electrode and less degradation in the nonaqueous electrolyte even if charge and discharge is repeated.

Thus, a battery has superior charge discharge cycle characteristics.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It sets to a lithium secondary battery equipped with a positive electrode, a negative electrode, and the nonaqueous electrolyte that consists of a solute and a solvent, and said positive electrode is Li_2MnO_3 . Lithium secondary battery characterized by using as an electrode material a complex particle with LiMO_2 (however, at least a kind of element with which M was chosen from Co and nickel).

[Claim 2] Said complex particle is LiMO_2 . To the interior of a particle, it is Li_2MnO_3 . Lithium secondary battery according to claim 1 which is the thing which it comes to contain on a particle front face, respectively.

[Claim 3] Said complex particle is LiMO_2 . Li_2MnO_3 Lithium secondary battery according to claim 1 which is the thing which comes to be intermingled in homogeneity in a particle.

[Claim 4] Said complex particle is a lithium secondary battery according to claim 1 whose value of the ratio of the atomic number of Mn to the total atomic number of M and Mn is the thing of 0.005-0.2.

[Claim 5] The lithium secondary battery according to claim 1 to 4 said whose solvent is a mixed solvent of an annular carbonate and un-annular carbonate, or an annular carbonate and an un-annular carbonate.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to amelioration of the positive electrode aiming at improving in detail the charge-and-discharge cycle property of the lithium secondary battery which uses LiMO_2 (at least a kind [However, M Co and nickel]) as positive active material with respect to a lithium secondary battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it has an advantage, like the energy density in which high-voltage-izing is possible is high when it selects positive active material suitably in recent years, since a lithium secondary battery does not need to take the decomposition voltage of water into consideration, it is observed as a next-generation rechargeable battery.

[0003] LiCoO_2 which ** and shows high potential in a charge condition as positive active material of the lithium secondary battery of a high-voltage mold, LiNiO_2 , and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ etc. -- the lithium content transition-metals oxide expressed with a general formula LiMO_2 (at least a kind [However, M Co and nickel]) is proposed.

[0004] However, since it originates in positive active material having high activity to disassembly of the solvent of nonaqueous electrolyte and disassembly of a solvent takes place on the surface of a positive electrode, there is a problem that a charge-and-discharge cycle property is not good in the lithium secondary battery which used this kind

of positive active material.

[0005] The place which this invention is made so that it may solve this problem, and is made into that purpose is to offer the lithium secondary battery excellent in the charge-and-discharge cycle property that disassembly of a solvent cannot take place easily.

[0006]

[Means for Solving the Problem] For the lithium secondary battery (the "this invention cell" is called below.) concerning this invention for attaining the above-mentioned purpose, it sets to a lithium secondary battery equipped with a positive electrode, a negative electrode, and the nonaqueous electrolyte that consists of a solute and a solvent, and said positive electrode is Li_2MnO_3 . Let a complex particle with LiMO_2 (however, at least a kind of element with which M was chosen from Co and nickel) be an electrode material.

[0007] As the above-mentioned complex particle, it is LiMO_2 , for example. What contains Li_2MnO_3 on a particle front face inside a particle, respectively, and LiMO_2 Li_2MnO_3 What is intermingled in homogeneity is mentioned into a particle. LiMO_2 To the interior of a particle, it is Li_2MnO_3 . The complex particle contained on a particle front face, respectively is desirable when obtaining a lithium secondary battery with a large discharge capacity.

[0008] Moreover, the thing of 0.005-0.2 has [the complex particle in this invention cell] the desirable value of the ratio of the atomic number of Mn to the total atomic number of M and Mn. When the value of this ratio separates from this range, there is an inclination for a charge-and-discharge cycle property to fall.

[0009] When obtaining the lithium secondary battery excellent in the charge-and-discharge cycle property especially as a solvent of the nonaqueous electrolyte of this invention cell, the mixed solvent of an annular carbonate and un-annular carbonate, or an annular carbonate and an un-annular carbonate is desirable.

[0010] As an annular carbonate, ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, and vinylene carbonate are illustrated, and dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and methylethyl carbonate are illustrated as an un-annular carbonate. Especially in an annular carbonate, ethylene carbonate is desirable.

[0011] As a solute of the nonaqueous electrolyte of this invention cell, they are LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , and LiCF_3SO_3 . Although illustrated, it is not restricted especially.

[0012] As a negative electrode of this invention cell, what is used as an electrode material is illustrated [lithium / occlusion and the matter which can be emitted or / metal] in a lithium ion. Considering a lithium ion as occlusion and matter which can be emitted, lithium alloys, such as carbon materials, such as a graphite, corks, and an organic substance baking object, and a lithium-aluminium alloy, a lithium-tin alloy, a lithium-lead alloy, are illustrated.

[0013]

[Function] Li_2MnO_3 Since the complex particle with LiMO_2 (active material) is used as a positive-electrode ingredient, disassembly of the solvent in the front face of a positive electrode stops being able to happen easily, and a charge-and-discharge cycle property improves. This is Li_2MnO_3 in a complex particle. LiMO_2 which shows high activity to disassembly of a solvent It thinks for reducing activity. Incidentally, it is Li_2MnO_3 . It does not participate in charge and discharge.

[0014] Especially, it is LiMO_2 . To the interior of a particle, it is Li_2MnO_3 . A charge-

and-discharge cycle property not only improving, when the complex particle contained, respectively is used for a particle front face as a positive-electrode ingredient but a reason is LiMO_2 although it now is not certain. A utilization factor improves and discharge capacity also increases.

[0015]

[Example] It is possible to change this invention suitably in the range which is not limited to the following example at all and does not change the summary, and to carry out hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example.

[0016] (Example 1)

[Production of a positive electrode] Li_2CO_3 CoCO_3 After mixing by the atomic ratio 1.2:1.0 of Li:Co, it heat-treats by 850-degreeC for 10 hours, and it is $\text{Li}_{1.2}\text{CoO}_2$. It obtained. Subsequently, this $\text{Li}_{1.2}\text{CoO}_2$ MnO_2 After mixing by the atomic ratio 1.0:0.1 of Co:Mn, it heat-treated by 850-degreeC for 10 hours, and the positive-electrode ingredient was produced.

[0017] When Ar ion etching analyzed this positive-electrode ingredient from a front face to the interior of a particle gradually using X-ray photoelectron spectroscopy, it turned out that Mn exists only in a front face. This fact to this positive-electrode ingredient is LiCoO_2 . To the interior of a particle, it is Li_2MnO_3 . It checked that it was what consists of a complex particle contained on a particle front face, respectively.

[0018] Subsequently, after mixing the above-mentioned positive-electrode ingredient, the carbon powder as an electric conduction agent, and the fluororesin as a binder by the weight ratio 80:10:10, it cast to the pellet type and the positive electrode was produced.

[0019] [Production of a negative electrode] The metal lithium rolled plate was pierced and the negative electrode was produced.

[0020] [Preparation of nonaqueous electrolyte] It is LiPF_6 to ethylene carbonate (EC). One mol /was melted 1. and nonaqueous electrolyte was prepared.

[0021] [Assembly of a cell] this invention cell A1 of positive-electrode rule of a flat mold was assembled using a positive electrode, an above-mentioned negative electrode, and above-mentioned nonaqueous electrolyte (cell dimension: the outer diameter of 24.0mm, thickness of 3.0mm). In addition, as a separator, the fine porosity film made from polypropylene was used.

[0022] (Example 2) Li_2CO_3 CoCO_3 MnO_2 After mixing by the atomic ratio 1.2:1.0:0.1 of Li:Co:Mn, it heat-treated by 850-degreeC for 20 hours, and the positive-electrode ingredient was produced.

[0023] When this positive-electrode ingredient was analyzed by the same X-ray photoelectron spectroscopy as the point, it turned out that Mn is distributed over homogeneity ranging from the front face to the interior. This fact to this positive-electrode ingredient is LiCoO_2 . Li_2MnO_3 It checked that it was what consists of a complex particle intermingled in homogeneity into a particle.

[0024] Subsequently, this invention cell A2 was assembled like the example 1 except having used this positive-electrode ingredient.

[0025] (Example 3) Li_2CO_3 CoCO_3 nickel2 (OH) After mixing by the atomic ratio 1.2:0.5:0.5 of Li:Co:nickel, it heat-treats by 850-degreeC for 10 hours, and it is $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.5}\text{nickel}_{0.5}\text{O}_2$. It obtained. Subsequently, these $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.5}\text{nickel}_{0.5}\text{O}_2$ and MnO_2 After mixing by the atomic ratio 1.0:0.1 of Co+nickel:Mn, it heat-treated by 850-degreeC for 10 hours, and the positive-electrode ingredient was produced.

[0026] When this positive-electrode ingredient was analyzed by the same X-ray photoelectron spectroscopy as the point, it turned out that Mn exists only in a front face. This fact to this positive-electrode ingredient is $\text{LiCo}_{0.5}\text{nickel}_{0.5}\text{O}_2$. To the interior of a particle, it is Li_2MnO_3 . It checked that it was what consists of a complex particle contained on a particle front face, respectively.

[0027] Subsequently, this invention cell A3 was assembled like the example 1 except having used this positive-electrode ingredient.

[0028] (Example 1 of a comparison) Li_2CO_3 CoCO_3 After mixing by the atomic ratio 1.0:1.0 of Li:Co, it heat-treats by 850-degreeC for 20 hours, and it is LiCoO_2 . It obtained. This LiCoO_2 The comparison cell B1 was assembled like the example 1 except having used it as a positive-electrode ingredient.

[0029] (Example 2 of a comparison) Li_2CO_3 CoCO_3 nickel2 (OH) After mixing by the atomic ratio 1.0:0.5:0.5 of Li:Co:nickel, it heat-treats by 850-degreeC for 20 hours, and it is $\text{LiCo}_{0.5}\text{nickel}_{0.5}\text{O}_2$. It obtained. This $\text{LiCo}_{0.5}\text{nickel}_{0.5}\text{O}_2$ Comparison cell B-2 was assembled like the example 1 except having used it as a positive-electrode ingredient.

[0030] [Charge-and-discharge cycle trial] About this invention cell A1 - A3 and the comparison cell B1, and B-2, after charging to 4.1V by 3mA, the charge-and-discharge cycle trial which makes 1 cycle the process which discharges to 3.0V by 3mA was performed, and the charge-and-discharge cycle property of each cell was investigated. A result is shown in drawing 1 . drawing 1 -- the charge-and-discharge cycle property of each cell -- an axis of ordinate -- discharge capacity (mAh) -- moreover, it is the graph by which the number of cycles (time) was taken and shown on the axis of abscissa. Moreover, each discharge capacity of 1 cycle eye of each cell and a 100 cycle eye is shown in Table 1.

[0031]

[Table 1]

電池	放電容量 (mAh)	
	1 サイクル目	100 サイクル目
A 1	8 0	7 6
A 2	6 8	6 1
A 3	8 0	7 5
B 1	7 5	2 6
B 2	7 5	2 0

[0032] this invention cell A1 - A3 have few falls of the discharge capacity accompanying the repeat of charge and discharge compared with the comparison cell B1 and B-2, and drawing 1 and Table 1 show excelling in the charge-and-discharge cycle property.

[0033] Especially, it is LiMO_2 . To the interior of a particle, it is Li_2MnO_3 . In this invention cell A1 and A3 which used the complex particle contained, respectively for the particle front face as a positive-electrode ingredient, it turns out that the discharge capacity in early stages of a charge-and-discharge cycle also increases.

[0034] [The class of solvent of nonaqueous electrolyte and relation of a charge-and-discharge cycle property] 12 sorts of this invention cell A4-A15 from which only a

solvent differs were assembled like the example 1 except having used the various solvents which replace with ethylene carbonate and are shown in Table 2 as a solvent of nonaqueous electrolyte. Subsequently, about each of these cells, the charge-and-discharge cycle trial was performed on the same conditions as the point, and each discharge capacity of 1 cycle eye of each cell and a 100 cycle eye was calculated. A result is shown in Table 2. In addition, the result of this invention cell A1 assembled in the example 1 is also posted and shown in Table 2 from Table 1.

[0035]

[Table 2]

電池	溶媒（混合溶媒の体積比は全て1：1）	放電容量（mA h）	
		1 サイクル目	100 サイクル目
A 1	EC	8 0	7 6
A 4	PC	8 0	7 0
A 5	BC	8 0	7 0
A 6	DMC	8 0	7 4
A 7	DEC	8 0	7 6
A 8	MEC	8 0	7 4
A 9	EC/DMC	8 0	7 4
A10	EC/DEC	8 0	7 6
A11	EC/MEC	8 0	7 4
A12	THF	7 5	6 0
A13	γ -BL	8 0	6 3
A14	DME	7 5	6 0
A15	EME	7 5	6 0

（注）EC：エチレンカーボネート，PC：プロピレンカーボネート，BC：ブチレンカーボネート，DMC：ジメチルカーボネート，DEC：ジエチルカーボネート，MEC：メチルエチルカーボネート，THF：テトラヒドロフラン， γ -BL： γ -ブチロラクトン，DME：1，2-ジメトキシエタン，EME：1，2-エトキシメトキシエタン

[0036] As shown in Table 2, compared with this invention cells A12-A15, this invention cell A1 and especially A4-A11 have a large discharge capacity of a 100 cycle eye, and are extremely excellent in the charge-and-discharge cycle property. This fact shows that it is desirable as a solvent of the nonaqueous electrolyte in this invention to use the mixed solvent of an annular carbonate and un-annular carbonate, or an annular carbonate and an un-annular carbonate.

[0037] [Relation of the Li₂ MnO₃ content and charge-and-discharge cycle property of a complex particle] By the same approach as an example 1, it is Li₂ MnO₃ of a complex particle. Nine sorts of positive-electrode ingredients with which contents differ were produced, and the lithium secondary battery was assembled like the example 1 except having carried out each tales-doses use of these positive-electrode ingredients.

Subsequently, about each of these cells, the charge-and-discharge cycle trial was performed on the same conditions as the point, and each discharge capacity of 1 cycle eye of each cell and a 100 cycle eye was calculated. A result is shown in drawing 2.

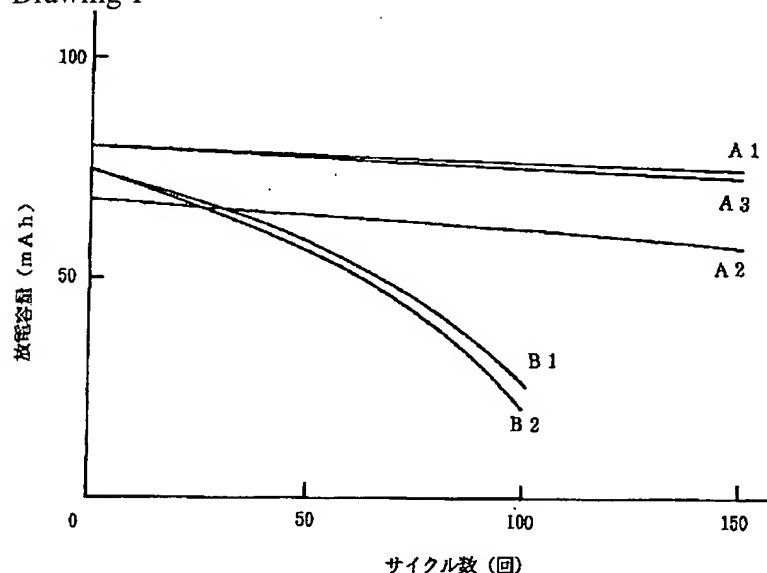
[0038] Drawing 2 is Li_2MnO_3 of the complex particle used for each cell. It is the graph by which the value [atomic number [of Mn]/(atomic number of atomic number +Mn of Co)] of the ratio of the atomic number of Mn [as opposed to / in the relation between a content and a charge-and-discharge cycle property / the total atomic number of Co and Mn in a complex particle for the discharge capacity (mAh) of 1 cycle eye or a 100 cycle eye] was taken and shown on the axis of abscissa at the axis of ordinate. Specific Li_2MnO_3 whose values of the ratio of the atomic number of Mn to the total atomic number of Co and Mn are 0.005-0.2 in order to obtain the lithium secondary battery excellent in especially the charge-and-discharge cycle property from this drawing It turns out that it is desirable to use the positive-electrode ingredient which consists of a complex particle of a content.

[0039] Although the case where this invention was applied to a flat mold cell was mentioned as the example and the above-mentioned example explained it, especially this invention does not necessarily have a limit in the configuration of a cell, and can be applied to the lithium secondary battery of other various configurations, such as cylindrical and a square shape.

[0040]

[Effect of the Invention] LiMO_2 which has high activity to disassembly of the solvent of nonaqueous electrolyte Activity is Li_2MnO_3 . Since it is falling by compound-ization,.. disassembly of the solvent in the front face of a positive electrode cannot take place easily, and even if it repeats charge and discharge, nonaqueous electrolyte cannot deteriorate easily. For this reason, this invention cell is excellent in a charge-and-discharge cycle property.

Drawing 1



Drawing 2

